

## ABRIDGED TRANSLATION

French Patent No. 1,370,325

Publication Date: July 15, 1964

Application No. 948,585

Filing Date: September 25, 1963

Priority Application No. 232,211 (in the USA)

Priority Date: October 22, 1962

International Classification: D21d

Inventor : Walter Florus Reynolds and David Randal Sexsmith

Applicant: AMERICAN CYANAMID COMPANY

### TITLE OF THE INVENTION

#### COMPOSITION FOR THE MANUFACTURE OF SIZED PAPER

##### Abstract

##### Object:

To provide not only a composition for the manufacture of a sized paper but also a method for the manufacture of a paper by utilizing the composition as such and the resultant sized paper.

##### Solution:

A composition for sizing a paper characterized by the following points, taken alone or in combination:

- (a) A composition substantially comprises a size of a water-soluble cationic polymer containing hydrophilic tertiary ammonium substituents and a water-soluble cationic starch as an agent for reinforcing the effect of the polymer as the size;
- (b) A polymer is mostly composed of bonds of  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{R})-$  and  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{R}')-$ ,

Wherein R represents a hydrophobic aliphatic acid substituent and R' represents a hydrophilic tertiary ammonium substituent;

(c) A polymer is mostly composed of bonds of  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})-$  and  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{Py})-$ ,

wherein Py represents a substituent of pyridinium;

(d) A weight ratio of the polymer to the cationic starch is in a range of 1:1 to 1:3 (see page 3, left column, line 26 of FP'325);

(e) The polymer and the starch are spherical particles having a diameter of from 0.5 to 2.5  $\mu\text{m}$ ;

(f) The composition is in the form of an aqueous solution of the polymer and the starch (see claim 1 of FP'325).

A sized paper can be manufactured by adding a cationic tertiary ammonium polymer and a cationic starch, preferably in the form of a diluted aqueous solution thereof, to an aqueous suspension of cellulose fibers for a paper, by putting the fibers in the form of a sheet of fibers non sized, and followed by drying the sheet, whereby the action of the polymer size and the synergic action of the starch secure particularly the full complement to each other, when the paper is dried under the conditions of drying stream, that is, when the paper is dried at a temperature of 87.8 to 121°C for 1/4-3 minutes.

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 948.585

N° 1.370.325

Classification internationale :

D 21 d

**Composition pour la fabrication du papier collé.**

Société dite : AMERICAN CYANAMID COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 25 septembre 1963, à 12<sup>h</sup> 28<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 15 juillet 1964.

Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 34 de 1964.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 22 octobre 1962, sous le n° 232.211, aux noms de MM. Walter Florus REYNOLDS et David Randal SEXSMITH.)

La présente invention a pour objet une composition pour la fabrication du papier collé. L'invention concerne à la fois cette composition, les procédés de fabrication du papier employant ladite composition, et le papier collé résultant.

Il est connu que le papier bien collé peut être produit en formant une suspension aqueuse de fibres de cellulose à papier, en y ajoutant une petite quantité d'une colle de polymère vinylique cationique, soluble dans l'eau, contenant des substituants ammonium quaternaire hydrophiles, en mettant la suspension sous la forme d'une nappe de fibres non collées et en séchant la nappe à une température supérieure à 87,8 °C.

Le polymère est pratiquement adsorbé par les fibres, et l'on obtient un papier bien collé.

Les polymères sont efficaces en tant que colles lorsqu'ils sont employés en petites quantités, c'est-à-dire en quantités comprises dans l'intervalle d'environ 0,1 % à 3 %, basées sur le poids sec des fibres. En général environ 0,2 % représente la quantité minimum de polymère nécessaire pour produire un effet hydrofuge appréciable. Le collage maximum est généralement obtenu en employant environ 0,3-2 %, calculé sur la même base.

Les polymères peuvent être préparés par copolymérisation d'un monomère vinylique hydrophobe tel que le stéarate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, l'acrylonitrile, etc. avec un monomère vinylique hydrophile tel que le chloroacétate de vinyle, l'acrylate de 2-chloroéthyle, le p-chlorométhylstyrène, et par quaternisation du polymère résultant avec la triméthylamine, la pyridine, une picoline, etc. Alternativement, ils peuvent être fabriqués par copolymérisation d'un monomère vinylique tel que le stéarate de vinyle avec une vinylamine tertiaire telle que l'acétate de vinyl 2-(diméthylamino)éthyle ou la vinyl pyridine, et par quaternisation de l'amine tertiaire polymère résultante à l'aide de bro-

mure de méthyle, de bromure d'éthyle, etc. Dans les modes de mise en œuvre préférés, ils sont pratiquement composés de liaisons  $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OOC-R})$ - et  $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OOC-R}')$ -, où -R représente un substituant acide gras hydrophobe et -R' représente un substituant ammonium quaternaire hydrophile.

Un grand nombre d'éléments de ce groupe et des méthodes pour la préparation de ces éléments sont décrits dans le brevet des États-Unis d'Amérique n° 3 050 506 du 21 août 1962, de Sexsmith, et la présente invention n'est pas limitée à l'emploi d'un élément particulier quelconque.

On a découvert selon l'invention que le collage communiqué par les polymères mentionnés précédemment peut être accru par la présence d'un amidon cationique soluble dans l'eau. Ces amidons, lorsqu'ils sont employés seuls, sont incapables de communiquer le collage aux fibres de cellulose. On a trouvé selon l'invention que lorsque ces amidons sont employés conjointement aux polymères mentionnés précédemment, dans les modes de mise en œuvre préférés ils produisent une amélioration supérieure à 10 fois le collage communiqué par le polymère.

La raison pour laquelle cette amélioration extraordinaire a lieu n'est pas connue et l'invention ne dépend pas d'une théorie quelconque. Toutefois, l'amidon cationique, dans les conditions de son emploi, n'est pas réactif ni avec le polymère, ni avec les fibres de cellulose, et on suppose que, de la sorte, il produit un effet bénéfique en agissant sur les molécules de polymère qui prennent une orientation ou position différente et meilleure sur les fibres de cellulose, c'est-à-dire une position dans laquelle les portions hydrophobes du polymère sont plus exposées. L'action de l'amidon apparaît donc comme un effet purement synergique.

La présente invention a principalement pour objet un papier collé caractérisé par une teneur en

ces deux matières mentionnées précédemment uniformément adsorbées, l'amidon étant présent en quantité suffisante pour augmenter l'efficacité du polymère en tant que colle.

La papier mentionné précédemment est fabriqué en ajoutant le polymère d'ammonium quaternaire et l'amidon cationique, de préférence sous la forme de solutions aqueuses diluées, à une suspension aqueuse de fibres de cellulose à papier, à mettre les fibres sous la forme d'une nappe de fibres non collées, et à sécher cette nappe. L'action de collage du polymère et l'action synergique de l'amidon sont toutes les deux pratiquement complètes lorsque le papier est séché dans les conditions de séchage courantes, c'est-à-dire lorsque le papier est séché pendant 1/4 à 3 minutes à 87,3 °C- 121 °C.

L'adsorption du polymère et de l'amidon a lieu dans l'intervalle de pH de 6-10, de sorte que du papier alcalin peut être produit si on le désire. Ceci est un avantage important car le papier alcalin est plus durable que le papier qui a un pH acide.

L'amidon et le polymère peuvent être ajoutés ensemble sous la forme d'une solution aqueuse diluée, ou bien ils peuvent être ajoutés séparément à la suspension de fibres. Lorsqu'ils sont ajoutés séparément, on obtient de bons résultats indépendamment de l'ordre suivant lequel les matières sont ajoutées, mais il est évident que le meilleur collage est souvent obtenu lorsque l'amidon est ajouté en l'absence du polymère, de sorte que cette méthode d'addition est préférée.

Dans le procédé de fabrication du papier, une quantité suffisante de polymère doit être employée pour produire au moins un collage appréciable, et en général à cet effet le poids de la colle doit être supérieur à environ 0,2 % du poids sec des fibres. Un pouvoir hydrofugeant maximum par unité de poids de colle employée est généralement obtenu dans l'intervalle de 1/3 % à 2 % basé sur le poids sec des fibres, cet intervalle étant regardé comme l'intervalle préféré.

Une petite quantité d'amidon (par exemple quelques pourcents du poids du polymère qui est ajouté) donne un accroissement appréciable de l'efficacité de la colle. Une quantité plus grande d'amidon donne des avantages supérieurs mais dans chaque cas un maximum est atteint au-delà duquel un accroissement de la quantité d'amidon ne conduit à aucun avantage supplémentaire. L'addition d'une quantité encore plus grande d'amidon provoque la diminution de la résistance à l'eau du papier par rapport à ce maximum.

Ce phénomène est illustré par le dessin ci-joint, sur lequel sont représentés trois graphiques montrant l'effet des quantités variables d'amidon cationique sur le collage communiqué par le polymère d'ammonium quaternaire à trois niveaux.

Chaque graphique est basé sur les résultats obtenus à partir d'une série d'essais conduits en prenant des portions aliquotes d'un mélange-maître de fibres de cellulose de bois de pin du Sud, blanchi, bien raffiné, à une consistance de 0,6 % à pH 6, en ajoutant à chacune une quantité fixe de polymère d'ammonium quaternaire et une quantité variable d'amidon cationique, en ajustant le pH des portions aliquotes à 7, en agitant les portions aliquotes pendant quelques minutes pour permettre aux agents d'être absorbés par les fibres, à mettre les fibres sous forme de papier ayant un poids de base d'environ 90,7 kg (63,5 cm × 101,6 cm, ramé de 500 feuilles) et en séchant les feuilles par deux passages de 1 minute chacun sur un tambour chauffant à 116 °C.

La colle d'ammonium quaternaire et l'amidon cationique correspondent aux agents décrits à l'exemple 1 ci-après. Les agents sont ajoutés sous la forme de solutions aqueuses diluées.

Dans les essais des graphiques A, B et C, les portions aliquotes sont traitées d'abord par l'amidon cationique dans les quantités indiquées sur l'axe des abscisses du graphique, de sorte que chaque portion aliquote de chaque série reçoit une quantité différente d'amidon cationique.

Les portions aliquotes du graphique A sont ensuite traitées par 0,30 % de polymère d'ammonium quaternaire basé sur le poids sec des fibres, les portions aliquotes du graphique B par 0,35 % de polymère et les portions aliquotes du graphique C par 0,40 % de polymère calculé sur la même base.

Le collage des feuilles à la main est déterminé par application d'une solution aqueuse à 20 % d'acide lactique à 78 °C sous une hauteur de 30,5 cm, un pénescope étant employé pour maintenir le papier durant le test. L'acide lactique aqueux dilué chaud est employé comme fluide de test car il est un agent plus sévère que l'eau et les encres communément employées. Les tests sont arrêtés lorsque les feuilles à la main demeurent résistantes au bout de 7 200 secondes (2 h), cette valeur étant matériellement supérieure aux conditions commerciales requises.

Les résultats montrent que lorsque le poids du polymère ajouté est de 0,30 % du poids sec des fibres (graphique A), l'amidon cationique provoque un accroissement particulièrement considérable du collage. Sans l'amidon les feuilles résistent à l'acide pendant environ 10 secondes, et avec l'amidon cationique, le collage augmente à environ 80 secondes. En ce point, le poids d'amidon est environ 3 fois le poids du polymère.

Les résultats montrent également que lorsque le poids du polymère ajouté est de 0,35 % du poids sec des fibres (graphique B), l'amidon cationique provoque un accroissement du collage d'une valeur d'environ 140 secondes à environ 590 secondes. A

ce maximum, le poids de l'amidon est compris entre 2 et 3 fois le poids du polymère.

Finalement les résultats obtenus montrent que, lorsque le poids du polymère ajouté est de 0,40 % du poids sec des fibres (graphique C), l'amidon cationique provoque un accroissement du collage d'une valeur de 650 secondes environ à une valeur supérieure à 7200 secondes. Sur le graphique, les flèches tournées vers le haut sont employées pour montrer que les tests sont interrompus. Ces résultats sont provoqués par un amidon cationique en excès de 25-150 % par rapport au poids de la colle.

L'une des caractéristiques de l'invention est que l'amidon et le polymère sont compatibles de sorte qu'ils peuvent être mis sous la forme d'un mélange sec, particulière, s'écoulant librement, qui peut être transporté et stocké pendant de longues périodes de temps sans détérioration et qui peut être dissous facilement dans l'eau pour donner une solution de collage désirée. Le mélange est constitué essentiellement de polymère d'ammonium quaternaire cationique soluble dans l'eau et d'amidon dans un rapport pondéral désiré ou optimum. L'action synergique la meilleure a lieu lorsque le polymère et l'amidon sont présents dans un rapport pondéral compris entre 1:1 et 1:3. L'amidon existe normalement sous la forme d'une poudre sèche de particules fines, et il est préférable que le polymère soit broyé à peu près à la même grosseur particulière, de façon à former un mélange qui ne se sépare pas lorsqu'il est soumis à des vibrations que l'on rencontre durant le transport par rail.

Les amidons employés dans la présente invention sont des amidons solubles dans l'eau qui sont cationiques du fait de la présence de groupes azotés basiques. Les amidons de ce type et les méthodes pour leur préparation sont décrits dans les brevets des États-Unis d'Amérique de Elizer et autres :

N° 3.051.961 du 4 septembre 1962;

N° 3.051.698 du 28 août 1962;

N° 3.051.699 du 28 août 1962;

N° 3.051.700 du 28 août 1962, et dans le brevet des États-Unis d'Amérique de Paschall n° 2.898.944 du 14 juillet 1959.

L'invention concerne les mélanges des deux agents décrits précédemment, seuls ou en mélange avec des matières compatibles telles que celles employées couramment dans la fabrication du papier, par exemple des colorants et pigments.

Les mélanges mentionnés précédemment forment facilement des solutions lorsqu'on les agite dans l'eau chaude à un pH dans l'intervalle de 5-9, et ceci est le mode préféré de préparation des mélanges. Les solutions résultantes, qui contiennent avantageusement 1 à 5 % en poids d'agents, conviennent pour l'addition directe à la suspension de cellulose fibreuse.

Si on le désire, les agents peuvent être dissous

séparément dans l'eau et les solutions résultantes peuvent être ajoutées consécutivement ou simultanément à la suspension de cellulose fibreuse.

On illustrera l'invention par les exemples qui suivent. Ces exemples sont des modes de mise en œuvre spécifiques de l'invention et ne doivent en aucun cas limiter la portée de l'invention.

*Exemple 1.* — Ce qui suit illustre la préparation d'un mélange sec d'un polymère cationique soluble dans l'eau contenant des substituants ammonium quaternaire hydrophiles pour le collage du papier, et un amidon cationique soluble dans l'eau comme agent destiné à renforcer l'efficacité de collage du polymère. Ce qui suit illustre également les résultats de collage obtenus par ce mélange comparativement aux résultats donnés par le polymère et par l'amidon cationique employés séparément.

Le polymère employé est préparé par la réaction du stéarate de vinyle et du chloroacétate de vinyle dans le rapport molaire de 1:1 dans une solution de benzène en employant du peroxyde de benzoyle comme initiateur, suivie de la quaternisation du polymère résultant par réaction avec un mélange de 3- et 4-picolines (voir de brevet des États-Unis d'Amérique n° 2.914.513 du 24 novembre 1959 de Daniel et autres), le polymère résultant est composé de liaisons  $-CH_2CH(OOC-C_{17}H_{35})-$  et  $-CH_2CH(OOC-CH_2-Py)-$ , où Py représente un substituant pyridinium (spécifiquement un méthylpyridinium). Le polymère est un solide friable et il est pulvérisé en un poudre fine dans un broyeur à marteau du laboratoire.

100 g du produit sont mélangés à sec avec 300 g d'un amidon cationique soluble dans l'eau commercial préparé en faisant réagir de l'amidon de maïs à 50 % d'amylose avec une solution aqueuse de cyanamidure de sodium comme décrit dans l'exemple 6B du brevet des États-Unis d'Amérique n° 3.051.700 précité. La grosseur des particules des deux composants est sensiblement la même, et en secouant les deux ensemble dans un ballon du laboratoire, on obtient une poudre légère, s'écoulant librement, contenant un peu de fines, qui ne montre aucune tendance à se séparer en couche lorsqu'elle est soumise à des vibrations.

L'efficacité comparative du polymère, de l'amidon et du mélange de ces deux matières en tant que colle pour papier est déterminée par une méthode standard du laboratoire suivant laquelle la matière à tester est ajoutée à une suspension aqueuse de fibres de cellulose de pin pour papier kraft, blanchie et raffinée, le pH de la suspension est ajusté à 7, la suspension est agitée pendant quelques minutes pour permettre à la matière à tester d'être absorbée par les fibres. La suspension est traitée sur une machine Nash pour former des feuilles à la main ayant un poids de base comme montré dans le tableau ci-après, et les feuilles à la main résul-

tantes sont pressées entre des cylindres buvards et séchées à 116 °C. Les feuilles résultantes sont ensuite soumises au test de pénétration à l'acide lactique en employant une solution aqueuse à 20 % d'acide

lactique appliquée par pénescopie à une hauteur de 30,5 cm et à une température de 37,8 °C.

Les résultats sont les suivants :

Essai n°	Agent ajouté		Papier Poids de base *	Résistance à l'acide lactique
	Nom	% "		
1.....	Amidon.	1,0	108	0
2.....	Polymère.	0,35	109,7	165
3.....	Mélange.	1,35	106	2 385

(1) Basé sur le poids sec des fibres.  
(2) 63,5 cm x 101,6 cm /rame de 500 feuilles.

Les résultats montrent que l'amidon cationique augmente fortement l'efficacité du polymère en tant que colle.

*Exemple 2.* — On répète le procédé de l'essai 3 sauf que l'amidon et le polymère sont ajoutés séparément, l'amidon étant ajouté en premier lieu. Le papier résultant a une résistance à l'acide lactique supérieure à 3 600 secondes à un poids de base de 106 kg.

*Exemple 3.* — On répète le procédé de l'exemple 2 sauf que l'amidon cationique est l'amidon préparé en faisant réagir de l'amidon dans une solution aqueuse de soude contenant du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec du chlorure de 2-diéthylamino-éthyle pendant 24 heures, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.813.093 du 12 novembre 1957.

On obtient pratiquement les mêmes résultats.

*Exemple 4.* — On répète le procédé de l'exemple 2 sauf que le polymère est préparé en faisant réagir le copolymère stéarate de vinyle-chloroacétate de vinyle avec une mole de pyridine.

Le papier a une résistance à l'acide lactique supérieure à 3 000 secondes.

*Exemple 5.* — Ce qui suit illustre l'effet de diverses quantités de polymère et d'amidon.

Le polymère et l'amidon employés sont les matières employées à l'exemple 1. Le procédé de l'exemple 1 est suivi, sauf que l'amidon est ajouté d'abord à la pâte de papier, comme montré à l'exemple 2. Les résultats sont les suivants :

(Voir tableau, colonne ci-contre)

Les résultats indiquent que les meilleurs résultats sont obtenus quand la quantité des polymères ajoutés est d'environ 0,4 % ou plus du poids sec des fibres, et lorsque le poids de l'amidon cationique est au moins égal au poids du polymère.

*Exemple 6.* — Une poudre fortement particulaire, contenant un peu de fines, similaire au mé-

Essai n°	Agent ajouté *		Résistance à l'acide lactique
	Polymère	Amidon	
	%	%	s
1.....	0,35	0,0	145
2.....	0,35	0,5	550
3.....	0,40	0,0	650
4.....	0,40	0,5	7 200
5.....	0,40	1,0	7 200

\* Basé sur le poids sec des fibres.

lange d'amidon-polymère pulvérulent sec de l'exemple 1, est humectée par pulvérisation d'eau et est passée à travers un broyeur à pâte. On obtient des particules sphériques du mélange ayant une grosseur de 0,50 à 2,5 mm qui s'écoulent librement, qui ne sont pas poussiéreuses lorsqu'elles sont sèches et qui se dissolvent facilement dans l'eau alcaline chaude.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1. Une composition pour le collage du papier caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaisons diverses :

a. Elle est constituée essentiellement d'une colle de polymère cationique soluble dans l'eau contenant des substituants ammonium quaternaire hydrophiles, et un amidon cationique soluble dans l'eau comme agent pour renforcer l'efficacité du polymère en tant que colle;

b. Le polymère est sensiblement composé de liaisons  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{R})-$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{R}')-$  où R représente un substituant acide gras hydrophobe et R' représente un substituant ammonium quaternaire hydrophile;

c. Le polymère est composé sensiblement de liaisons  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{Py})$  dans lesquelles Py représente un substituant pyridinium;

d. Le rapport pondéral du polymère à l'amidon cationique est compris entre 1:1 et 1.3;

e. Le polymère et l'amidon sont mis en particules sphériques d'un diamètre de 0,5 à 2,5 mm;

f. La composition est sous la forme d'une solution aqueuse du polymère et de l'amidon.

II. Une méthode pour la préparation du papier collé, caractérisée par les points suivants pris isolément ou en combinaisons diverses :

1° Elle consiste à former une suspension aqueuse de fibres de cellulose à papier, à y ajouter une solution aqueuse d'un polymère d'ammonium quaternaire cationique pour le collage du papier de sorte que ledit polymère soit sensiblement adsorbé par les fibres, à mettre cette suspension sous la forme d'une nappe de fibres non collées, et à sécher cette nappe à une température supérieure à 87,8 °C,

après avoir ajouté à cette suspension, avant la mise en nappe, une petite quantité efficace d'un amidon cationique en solution aqueuse en tant qu'agent destiné à renforcer l'efficacité du polymère en tant que colle;

2° La solution aqueuse dans laquelle l'amidon cationique est dissous est la solution aqueuse du polymère;

3° L'amidon cationique est ajouté à la suspension de fabrication du papier avant le polymère d'ammonium quaternaire;

4° Le polymère est sensiblement composé de liaisons  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{R})$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{R}')$  dans lesquelles -R représente un substituant acide gras hydrophobe et -R' représente un substituant ammonium quaternaire hydrophile.

Société dite :

AMERICAN CYANAMID COMPANY

Par procuration :

BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENCAUD & G. HOUSSARD

N° 1.370.325

Société dite :  
American Cyanamid Company

Pl. unique

